

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

US



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

#6

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 3月17日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-075653

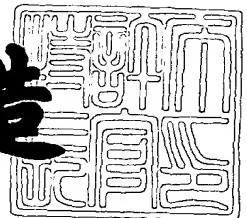
出 願 人
Applicant (s):

関西ペイント株式会社

2000年11月17日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3095184

【書類名】 特許願

【整理番号】 10020

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区南六郷 3 丁目 1 2 番 1 号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 塚平 博之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区南六郷 3 丁目 1 2 番 1 号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 杉島 正見

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 中尾 忠広

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 川村 力

【特許出願人】

【識別番号】 000001409

【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【代表者】 白岩 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000550

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特 2 0 0 0 - 0 7 5 6 5 3

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 建築用一液架橋性塗料組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ビニル系単量体を溶解し、該単量体から形成される重合体は溶解しない有機液体中で、該有機液体に可溶な分散安定剤 (a) の存在下で該ビニル系単量体を 2 種以上重合して得られる重合体分散液、及び (B) エポキシ基又はアルコール性水酸基を有するビニル樹脂 (b) に炭素数 8 以上の不飽和脂肪酸 (c) を反応させた後、イソシアネート基を含有する化合物 (d) を反応させて得られるウレタン変性ビニル系樹脂を、両者の合計固形分重量に基づいて、重合体分散液 (A) が 1 0 ～ 9 0 重量%、ウレタン変性ビニル系樹脂 (B) が 1 0 ～ 9 0 重量%となるように含有することを特徴とする建築用一液架橋性塗料組成物。

【請求項 2】 分散安定剤 (a) が、酸化重合性 2 重結合を有する樹脂である請求項 1 記載の建築用一液架橋性塗料組成物。

【請求項 3】 酸化重合性 2 重結合を有する樹脂が、酸化重合性 2 重結合を有するビニル系単量体 5 ～ 7 0 重量%とその他のビニル系単量体 3 0 ～ 9 5 重量%とを共重合させて得られる樹脂である請求項 2 記載の建築用一液架橋性塗料組成物。

【請求項 4】 重合体分散液 (A) を得るためのビニル系単量体として多ビニル化合物を含む請求項 1 記載の建築用一液架橋性塗料組成物。

【請求項 5】 エポキシ基又はアルコール性水酸基を有するビニル樹脂 (b) が、エポキシ基又はアルコール性水酸基を有するビニル系単量体を 3 ～ 7 0 重量%、他のビニル系単量体を 3 0 ～ 9 7 重量%の割合で共重合してなる請求項 1 記載の建築用一液架橋性塗料組成物。

【請求項 6】 イソシアネート基を含有する化合物 (d) が、ポリイソシアネート化合物に活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート基を有するウレタン誘導体である請求項 1 記載の建築用一液架橋性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、初期乾燥性、光沢、耐水性、クラック追随性に優れた塗膜を形成し得る建築用一液架橋性塗料組成物に関する。

【0002】

【従来技術及びその課題】

従来、常温硬化性を有し、かつ溶液状態で長期にわたり安定である塗料用樹脂としては、不飽和脂肪酸を用いたアルキド樹脂がよく知られており、建築内外装用塗料に汎用されているが、このアルキド樹脂は紫外線による耐候劣化を起こしやすく、屋外用途に用いるには性能的に不十分であった。この耐候性の問題を解決する手法として、例えば英国特許第793, 776号公報に、脂肪酸で変性してなるアクリル樹脂が提案され、特公平3-71448号公報には、該脂肪酸変性されたアクリル樹脂の存在下で分散重合してなる非水分散型アクリル樹脂等が提案されている。しかしながら脂肪酸変性されたアクリル樹脂は、耐候性は少し改善されるものの、極性の低い軟質成分である脂肪酸を含有しているので、耐候性、耐水性や耐酸・耐アルカリ性などの塗膜性能が不十分であり、また上記非水分散型アクリル樹脂では、生成反応中に粒子径の大きな2次粒子が生じ、粒子径分布の狭い安定な分散液が得られず塗膜の光沢も不十分であった。

【0003】

特公昭52-26260号公報には、酸化硬化可能な不飽和基を有するビニル系単量体を共重合成分とするアクリル樹脂の存在下で分散重合してなる非水分散型アクリル樹脂等が提案されている。これによれば安定な非水分散液が得られ、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性等に優れた塗膜が形成可能であるが、塗膜の初期乾燥性が不十分であるという問題があった。

【0004】

一方、建築塗り替え用途では、基材クラック追従のため弾性適性を有する塗膜が要求されており、上述の常温硬化性の樹脂を製造する際に低T_g単量体の選択を余儀なくされ、得られた塗膜は乾燥後も粘着性が残り汚れやすくなる。そこで、通常、この用途においては、アクリルポリオールもしくはポリエステルポリオール／イソシアネート架橋系による2液型塗料が汎用されているが、イソシアネ

ートの持つ刺激性や2液型故の取り扱いの不便さという問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、脂肪酸変性アクリル樹脂を更にイソシアネート基を有する化合物で変性してなる樹脂、及び非水分散型アクリル樹脂を含む塗料組成物が、初期乾燥性、光沢、耐水性、クラック追従性などに優れた塗膜が形成できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】

即ち本発明は、(A) ビニル系単量体を溶解し、該単量体から形成される重合体は溶解しない有機液体中で、該有機液体に可溶な分散安定剤(a)の存在下で該ビニル系単量体を2種以上重合して得られる重合体分散液、及び(B) エポキシ基又はアルコール性水酸基を有するビニル樹脂(b)に炭素数8以上の不飽和脂肪酸(c)を反応させた後、イソシアネート基を含有する化合物(d)を反応させて得られるウレタン変性ビニル系樹脂を、両者の合計固形分重量に基づいて、重合体分散液(A)が10～90重量%、ウレタン変性ビニル系樹脂(B)が10～90重量%となるように含有することを特徴とする建築用一液架橋性塗料組成物を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明において重合体分散液(A)は、ビニル系単量体を溶解し、該単量体から形成される重合体は溶解しない有機液体中で、該有機液体に可溶な分散安定剤(a)の存在下で該ビニル系単量体を2種以上重合して得られるものである。

【0008】

上記有機液体としては、例えばn-ヘキサン、n-オクタン、2,2,2-トリメチルペンタン、イソオクタン、n-ノナン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤；ミネラルスピリット、「スワゾール1000」（丸善石油化学（株）製品）、石油エーテル、石油ベンジン、石油ナフサ等の石油系溶剤などが挙げられ、これらは単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。またこれらに、必要に応じてベンゼン、トルエン、キシレン

、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤；メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸イソブチル等のエステル系溶剤；イソプロパノール等のアルコール系溶剤等併用して用いることもできる。

【 0 0 0 9 】

上記有機液体に可溶な分散安定剤（a）には、従来公知の樹脂が種々適用可能であり、通常、数平均分子量が1, 0 0 0 ~ 1 0 0, 0 0 0 程度の樹脂である。特に該分散安定剤（a）としては、酸化重合性2重結合を有する樹脂が形成塗膜の硬化性の点から好適である。該酸化重合性2重結合を有する樹脂は、通常、酸化重合性2重結合を有するビニル系単量体5 ~ 7 0 重量%、好ましくは1 5 ~ 5 0 重量%と、その他のビニル系単量体3 0 ~ 9 5 重量%、好ましくは5 0 ~ 8 5 重量%とを上記有機液体中でラジカル重合開始剤の存在下にラジカル共重合させて得られる樹脂である。該酸化重合性2重結合を有するビニル系単量体の共重合量が少なすぎると、特に塗膜形成初期に十分な硬化性が得られない場合があり、一方、該共重合量が多すぎると、未反応の単量体が残存する場合があるので望ましくない。

【 0 0 1 0 】

上記酸化重合性2重結合を有するビニル系単量体としては、例えばジヒドロジシクロペンタジエンモノ（メタ）アクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエンエチルモノ（メタ）アクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエンモノアリルエーテルなどのジヒドロジシクロペンタジエン誘導体が挙げられる。

【 0 0 1 1 】

その他のビニル系単量体としては、例えばスチレン、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸グリシジルなどが挙げられ、これらは1種または2種以上併用し

て使用できる。

【0012】

上記ラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系重合開始剤；ラウリルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物系重合開始剤等を挙げられる。

【0013】

上記の通り得られる分散安定剤(a)の存在下で重合されるビニル系単量体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシブチル、(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドン、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニルなどが挙げられ、これらは1種または2種以上併用して使用できる。

【0014】

また、弾性と耐汚染性のバランスの点から上記ビニル系単量体として、多ビニル化合物を2重量%以下の範囲で用いてもよい。該多ビニル化合物としては、多価アルコールの重合性不飽和モノカルボン酸エステル、多塩基酸の重合性不飽和アルコールエステル及び2個以上のビニル基で置換された芳香族化合物などが包含され、例えばアリル(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、2-プロペニル(メタ)アクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタンジ(メタ)アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【 0 0 1 5 】

上記分散重合は、前記有機液体中でラジカル重合開始剤の存在下で行なわれる。該ラジカル重合開始剤は前述と同様のものが使用可能である。

【 0 0 1 6 】

上記の通り得られる重合体分散液（A）は、動的光散乱法による光強度平均粒子径が150～900nm、多くは250～400nm程度の安定な粒子の分散液である。

【 0 0 1 7 】

本発明において樹脂（B）は、エポキシ基又はアルコール性水酸基を有するビニル樹脂（b）に炭素数8以上の不飽和脂肪酸（c）を反応させた後、イソシアネート基を含有する化合物（d）を反応させて得られるウレタン変性ビニル系樹脂である。

【 0 0 1 8 】

上記エポキシ基又はアルコール性水酸基を有するビニル樹脂（b）としては、例えば、エポキシ基又はアルコール性水酸基を有するビニル系単量体、及びこれと共重合可能な他のビニル系単量体を溶液重合させてなるビニル樹脂等を挙げることができる。

【 0 0 1 9 】

該エポキシ基を有するビニル系単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸β-メチルグリシジル、（メタ）アクリル酸3，4-エポキシシクロヘキシルメチル、（メタ）アクリル酸3，4-エポキシシクロヘキシルプロピル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

アルコール性水酸基を有するビニル系単量体としては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどの如きα，β-エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類や、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレ

ート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートの如きアルキレンオキシド鎖と水酸基を有する α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル等が挙げられる。

【0021】

他のビニル系単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸 n -ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸 t -ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸 n -オクチル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボルニルなどのアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～24のアルキル又はシクロアルキルエステル；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル、（メタ）アクリル酸2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、スチレン、ビニルベンゼン、酢酸ビニル等を挙げることができる。

【0022】

上記エポキシ基又はアルコール性水酸基を有するビニル系単量体と、他のビニル系単量体との共重合比率は、通常、エポキシ基又はアルコール性水酸基を有するビニル系単量体が、3～70重量%、好ましくは10～40重量%、他のビニル系単量体が30～97重量%、好ましくは60～90重量%の範囲内にあることが、不飽和脂肪酸（c）と反応させる際の付加反応性、得られるエポキシ基又はアルコール性水酸基を有するビニル樹脂（b）の溶剤への溶解性などの点から適当である。

【0023】

上記炭素数8以上の不飽和脂肪酸（c）としては、例えば、魚油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸、綿実油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸等の（半）乾性油脂肪酸；オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、エレオステアリン酸、リカン酸、リシノール酸、アラキドン酸等の

不飽和脂肪酸のうちの 1 種あるいは 2 種以上を挙げることができる。

【 0 0 2 4 】

該不飽和脂肪酸 (c) の使用割合は、上記エポキシ基又はアルコール性水酸基を有するビニル樹脂 (b) の樹脂固形分に対して 1 ~ 6 0 重量%、好ましくは 5 ~ 3 0 重量%となる範囲が適当である。該使用割合が 1 重量%未満では、十分な硬化性が得られず、一方 6 0 重量%を越えると耐水性に悪影響を及ぼすので望ましくない。

【 0 0 2 5 】

更に不飽和脂肪酸 (c) を反応させる工程で、必要に応じて、ヤシ油脂肪酸、水添ヤシ油脂肪酸、パーム油脂肪酸等の不乾性油脂肪酸；カブロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸を同時に反応させることも可能である。

【 0 0 2 6 】

上記ビニル樹脂 (b) に不飽和脂肪酸 (c) を反応させる工程では、必要に応じて、反応触媒を用いることができる。該反応触媒としては、例えば、N, N-ジメチルアミノエタノール等の 3 級アミン；臭化テトラブチルアンモニウム等の 4 級アンモニウム塩等を挙げることができる。ビニル樹脂 (b) と不飽和脂肪酸 (c) との反応条件は、ゲル化などの反応上の問題を起こすことなく、ビニル樹脂 (b) 中のエポキシ基又はアルコール性水酸基と不飽和脂肪酸 (c) 中のカルボキシル基とが反応できる条件であればよく、通常、約 1 0 0 ~ 1 7 0 °C で、約 2 ~ 1 0 時間加熱する条件が適当である。

【 0 0 2 7 】

上記のようにして得られる不飽和脂肪酸変性ビニル樹脂に反応させるイソシアネートを有する化合物 (d) としては、例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂環族又は脂肪族のポリイソシアネート化合物、及びこれらのポ

ポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート体やビュウレット体、これらのポリイソシアネート化合物の過剰量に（アルコキシ）ポリアルキレングリコール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどの活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート基を有するウレタン誘導体などを挙げることができる、これらは１種又は２種以上併用して用いることができる。これらのうち、塗膜形成後に光で黄変しない、いわゆる無黄変タイプのポリイソシアネート化合物を選択することが望ましい。

【 0 0 2 8 】

上記末端イソシアネート基を有するウレタン誘導体は、塗膜弾性が求められる場合に有用であり、該（アルコキシ）ポリアルキレングリコールは、一般式 $R_1O-(R_2O)_n-H$ （ここで R_1 は水素もしくはアルキル基、 R_2 はアルキレン基、 n は 2～100 を示す）で表されるものであり、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、メトキシポリメチレンエーテルグリコール、メトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレングリコールエトキシポリブチレングリコールなどが挙げられ、分子量 400～2000 程度のものが使用できる。ポリエステルポリオールとしては、グリコール成分とジカルボン酸成分をエステル化反応又はエステル交換反応させたものであれば、特に制限なく使用可能である。

【 0 0 2 9 】

上記イソシアネート基を有する化合物（d）の使用量は、上記不飽和脂肪酸変性ビニル樹脂中の水酸基に対するイソシアネート基を有する化合物（d）中のイソシアネート基の当量比（ NCO/OH ）が 0.005～2.0、好ましくは 0.01～1.0 の範囲内になるように決定することが、形成される塗膜の耐候性や物性の面から好適である。

【 0 0 3 0 】

前記（b）及び（c）の反応による不飽和脂肪酸変性ビニル樹脂に上記イソシアネート基を有する化合物（d）を反応させる際、その反応の進行程度によって、例えば反応系の粘度が上昇し適性範囲を超える場合には、アルコール類、フェノール類、ラクタム類、オキシム類などを適当量添加し、反応を制御することが

できる。

【0031】

前記不飽和脂肪酸変性ビニル樹脂とイソシアネート基を有する化合物（d）との反応は、必要に応じて、反応触媒の存在下において行うことができる。上記反応は、不飽和脂肪酸変性ビニル樹脂中の水酸基とイソシアネート基を有する化合物（d）中のイソシアネート基との反応によるものである。上記不飽和脂肪酸変性ビニル樹脂中の水酸基には、ビニル樹脂（b）中に初めから存在する水酸基、ビニル樹脂（b）と不飽和脂肪酸（c）との反応によって生成する水酸基がある。

【0032】

上記反応触媒としては、例えばジブチル錫ビス（アセチルアセトネート）、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジ（2-エチルヘキシレート）、ジベンジル錫ジ（2-エチルヘキシレート）、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレエート、テトラブチルチタネート等の有機金属化合物等が挙げられる。これらの反応触媒は1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0033】

上記反応触媒は、不飽和脂肪酸変性ビニル樹脂とイソシアネート基を有する化合物（d）との合計100重量部に対して、0.001～5重量部、好ましくは0.005～1重量部を用いることが反応の促進効果の点から適当である。

【0034】

本発明では、上記（A）及び（B）成分を、両者の合計固形分重量に基づいて、（A）が10～90重量%、好ましくは30～70重量%、及び（B）が10～90重量%、好ましくは30～70重量%となるように含有せしめる。この範囲を外れて（A）が少ない（（B）が多い）と、塗膜の耐水性が低下し、一方（B）が少ない（（A）が多い）と、塗膜の硬化性が不十分となるので好ましくない。

【0035】

本発明組成物は上記（A）及び（B）成分を主成分とするものであり、これらにさらに必要に応じて酸化硬化反応触媒、顔料類、有機溶剤、紫外線吸収剤、光

安定剤、表面調整剤、顔料分散剤、レオロジーコントロール剤、塗液皮張り防止剤、防カビ剤、防藻剤、可塑剤、消泡剤などの塗料用添加剤を配合することができる。

【 0 0 3 6 】

上記酸化硬化反応触媒は、反応性二重結合同士の酸化による架橋反応を促進する作用を有するもので、具体例としては、例えば、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、オクチル酸マンガン、ナフテン酸マンガン、オクチル酸ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸鉛等の有機金属化合物を挙げることができる。また該酸化硬化反応触媒に、1, 10-フェナントロリンなどの触媒作用を活性化させる化合物を併用してもよい。

【 0 0 3 7 】

本発明組成物によって得られた塗膜は、表面光沢等の外観が非常に良好で、耐水性、耐薬品性に優れており、かつ、酸化硬化反応触媒存在下では、塗装後わずか数時間で高い常温硬化性および乾燥性を示す。

【 0 0 3 8 】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

【 0 0 3 9 】

実施例 1

(1) 重合体分散液の製造

フラスコ中にミネラルスピリット（日本石油（株）社製「日石Aソルベント」）80部を仕込み、窒素ガスを通気しながら、110℃まで攪拌を行ないながら昇温した。次いで、温度を110℃に保ちながら

スチレン	25部
メタクリル酸n-ブチル	12部
メタクリル酸i-ブチル	43部
アクリル酸2-エチルヘキシル	20部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	1.5部

の混合物を4時間で滴下した。その後120℃に昇温した後2時間熟成し、不揮発分55%のほぼ無色透明の粘稠なアクリル樹脂溶液を得、これを分散安定剤とした。

【0040】

フラスコ中に上記で製造した分散安定剤185.4部、酢酸イソブチル25.5部及びミネラルスピリット101部を仕込み、窒素ガスを通気しながら、100℃まで攪拌を行ないながら昇温した。次いで、温度を100℃に保ちながら

メタクリル酸メチル	25部
アクリル酸エチル	15部
アクリル酸メチル	40部
アクリル酸2-ヒドロキシエチル	20部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	1.5部

の混合物を3時間で滴下した。その後100℃で3時間熟成し、不揮発分50%の乳白色の重合体分散液を得た。動的光散乱法による光強度平均粒子径（以下、単に「粒子径」と呼ぶ。）は370nmであった。

【0041】

(2) ウレタン変性ビニル樹脂溶液の製造

フラスコ中にミネラルスピリット100部を仕込み、窒素ガスを通気しながら、115℃まで攪拌を行ないながら昇温した。次いで、温度を115℃に保ちながら

スチレン	25部
メタクリル酸n-ブチル	14部
メタクリル酸i-ブチル	16部
アクリル酸2-エチルヘキシル	18部
メタクリル酸グリシジル	27部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	1部

の混合物を4時間で滴下した。その後115℃で2時間熟成した後、140℃に昇温してから大豆油脂肪酸43部及び反応触媒としてN, N-ジメチルアミノエタノール0.4部を加え、脂肪酸の付加反応を行なった。樹脂酸価をKOH滴定

法で追跡し、樹脂酸価が 1. 0 以下になった時点を終点とした。反応終了後、ミネラルスピリット 4 5 部で希釈し、さらに温度を 1 2 0℃まで下げてから、ヘキサメチレンジイソシアネート 6. 7 部を添加し、同温度で 1 時間反応させて、不揮発分 5 1 % の褐色透明な樹脂溶液を得た。

【 0 0 4 2 】

(3) 塗料組成物の調整

上記工程 (1) で得られた重合体分散液及び工程 (2) で得られたウレタン変性ビニル樹脂溶液を、樹脂固形分重量比が 5 0 / 5 0 となるように混合し、これらの合計樹脂固形分に対して硬化触媒としてナフテン酸コバルトを 0. 3 重量% 及びナフテン酸鉛を 1. 0 重量% となるように添加した後、均一になるまで攪拌を行ない、さらに該混合樹脂溶液 1 0 0 重量部に対して、攪拌しながらミネラルスピリット 2 0 部、「J R 6 0 3」(テイカ社製、チタン白) 4 0 部、「デイスパロン 6 9 0 0 - 1 0」(楠本化成社製、タレ止め剤) 2 部及び「B Y K - 0 6 6」(ビック・ケミー社製、消泡剤) 0. 8 部を配合し、サンドミルで分散後、さらにミネラルスピリットにて粘度 7 5 ~ 9 0 K U に調整して、塗料組成物を得た。

【 0 0 4 3 】

実施例 2

実施例 1 において、重合体分散液の分散安定剤の製造に使用する単量体混合物として下記の混合物を用いた以外は実施例 1 と同様に行ない、乳白色の重合体分散液を得た。その粒子径は 3 5 0 n m であった。この重合体分散液を用いる以外は実施例 1 と同様に行なって、塗料組成物を得た。

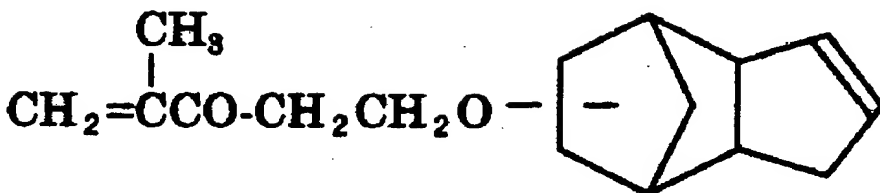
【 0 0 4 4 】

ファンクリル F A - 5 1 2 M T (注 1)	1 0 部
スチレン	2 5 部
メタクリル酸 n - ブチル	1 2 部
メタクリル酸 i - ブチル	3 3 部
アクリル酸 2 - エチルヘキシル	2 0 部
2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル	1 部

(注1) 「ファンクリルFA-512MT」：日立化成工業社製、下記式で示される酸化硬化型モノマー

【0045】

【化 1】



实施例 3

実施例 1 において、重合体分散液の分散安定剤の製造に使用する単量体混合物として下記の混合物を用いた以外は実施例 1 と同様に行ない、乳白色の重合体分散液を得た。その粒子径は 320 nm であった。この重合体分散液を用いる以外は実施例 1 と同様に行なって、塗料組成物を得た。

【0 0 4 6】

ファンクリル F A - 5 1 2 M T (注 1)	4 0 部
スチレン	1 5 部
メタクリル酸 n - ブチル	1 2 部
メタクリル酸 i - ブチル	2 3 部
アクリル酸 2 - エチルヘキシル	2 0 部
2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル	1. 5 部

实施例 4

実施例 1 において、ウレタン変性ビニル樹脂溶液の製造に使用する不飽和脂肪酸を大豆油脂肪酸からアマニ油脂肪酸に変更する以外は実施例 1 と同様にして、塗料組成物を得た。

【0 0 4 7】

实施例 5

実施例 1 の塗料組成物の調整において、硬化触媒としてナフテン酸マンガンを 0.3 重量%及びナフテン酸鉛を 1.0 重量%となるように添加する以外は実施

例 1 と同様にして、塗料組成物を得た。

【 0 0 4 8 】

実施例 6

実施例 1 において、上記工程（1）で得られた重合体分散液及び工程（2）で得られたウレタン変性ビニル樹脂溶液を、樹脂固形分重量比が 7 0 / 3 0 となるように混合する以外は実施例 1 と同様にして、塗料組成物を得た。

【 0 0 4 9 】

実施例 7

実施例 1 において、下記工程（4）で製造したウレタン変性ビニル樹脂溶液を用いる以外は実施例 1 と同様にして、塗料組成物を得た。

（4）ウレタン変性ビニル樹脂溶液の製造

フラスコ中にミネラルスピリット 5 3 部を仕込み、窒素ガスを通気しながら、1 1 5℃まで攪拌を行ないながら昇温した。次いで、温度を 1 1 5℃に保ちながら

スチレン	2 5 部
メタクリル酸 n - ブチル	1 4 部
メタクリル酸 i - ブチル	1 6 部
アクリル酸 2 - エチルヘキシル	1 8 部
メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル	2 7 部
2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル	1 部

の混合物を 4 時間で滴下した。その後 1 1 5℃で 2 時間熟成し、不揮発分 6 5 % の無色透明なアクリル樹脂溶液を得た。次いで、このアクリル樹脂溶液 1 5 4 部、大豆油脂肪酸 4 3 部、キシレン 2 4 部を、温度計、攪拌機、加熱装置及び精留塔を具備した反応装置に仕込み、窒素ガスを通気し、攪拌しながら昇温した。反応温度 1 7 0℃のキシレン還流下で縮合水を抜きながら、アクリル樹脂骨格中の水酸基と脂肪酸とのエステル化反応を行なった。樹脂酸価を K O H 滴定法で追跡し、樹脂酸価が 1. 0 以下になった時点を終点とした。反応終了後、ミネラルスピリット 6 5 部で希釈し、さらに温度を 1 2 0℃まで下げてから、ヘキサメチレンジイソシアネート 6. 7 部を添加し、同温度で 1 時間反応させて、不揮発分 5

1 % の褐色透明な樹脂溶液を得た。

【 0 0 5 0 】

実施例 8

実施例 1 において、ウレタン変性ビニル樹脂溶液の製造に使用するヘキサメチレンジイソシアネート 6 . 7 部を下記工程 (5) で製造したウレタン誘導体 7 3 . 4 部に変更する以外は実施例 1 と同様にして、塗料組成物を得た。

(5) ウレタン誘導体の製造

フラスコ中に、メチルエチルケトン 6 0 0 部及び平均分子量 9 0 0 のポリプロピレングリコール 9 0 0 部を仕込み、窒素ガスを通気しながら、5 0 ℃ まで攪拌しながら昇温した。次いでこの中にヘキサメチレンジイソシアネート 3 3 6 部を約 3 0 分かけて滴下した。その際、反応温度が 8 0 ℃ まで上昇したところで、滴下速度のコントロール又は冷却により、8 0 ℃ に維持した。滴下終了後、同温度で 2 時間反応させて、両末端にイソシアネート基を有するウレタン誘導体を得た。

【 0 0 5 1 】

比較例 1

フラスコ中にミネラルスピリット 8 0 部を仕込み、窒素ガスを通気しながら、1 1 0 ℃ まで攪拌を行ないながら昇温した。次いで、温度を 1 1 0 ℃ に保ちながら

スチレン	2 5 部
メタクリル酸 n - ブチル	1 2 部
メタクリル酸 i - ブチル	4 3 部
アクリル酸 2 - エチルヘキシル	2 0 部
2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル	1 . 5 部

の混合物を 4 時間で滴下した。その後 1 2 0 ℃ に昇温した後 2 時間熟成し、不揮発分 5 5 % のほぼ無色透明の粘稠なアクリル樹脂溶液を得た。

【 0 0 5 2 】

このアクリル樹脂溶液と、実施例 1 の工程 (1) で得られた重合体分散液とを、樹脂固形分重量比が 5 0 / 5 0 となるように混合し、均一になるまで攪拌を行

ない、さらに該混合樹脂溶液 1 0 0 量部に対して、攪拌しながら、ミネラルスピリット 2 0 部、「J R 6 0 3」4 0 部、「ディスパロン 6 9 0 0 - 1 0」2 部及び「B Y K - 0 6 6」0. 8 部を配合し、サンドミルで分散後、さらにミネラルスピリットにて粘度 7 5 ~ 9 0 K U に調整して、塗料組成物を得た。

【0 0 5 3】

比較例 2

実施例 1 の工程 (2) で得られたウレタン変性ビニル樹脂溶液に、この樹脂固形分に対して硬化触媒としてナフテン酸コバルトを 0. 3 重量% 及びナフテン酸鉛を 1. 0 重量% となるように添加した後、均一になるまで攪拌を行ない、さらに該混合樹脂溶液 1 0 0 重量部に対して、攪拌しながら、ミネラルスピリット 2 0 部、「J R 6 0 3」4 0 部、「ディスパロン 6 9 0 0 - 1 0」2 部及び「B Y K - 0 6 6」0. 8 部を配合し、サンドミルで分散後、さらにミネラルスピリットにて粘度 7 5 ~ 9 0 K U に調整して、塗料組成物を得た。

【0 0 5 4】

比較例 3

実施例 3 において製造された乳白色の重合体分散液に、この樹脂固形分に対して硬化触媒としてナフテン酸コバルトを 0. 3 重量% 及びナフテン酸鉛を 1. 0 重量% となるように添加した後、均一になるまで攪拌を行ない、さらに該混合樹脂溶液 1 0 0 重量部に対して、攪拌しながら、ミネラルスピリット 2 0 部、「J R 6 0 3」4 0 部、「ディスパロン 6 9 0 0 - 1 0」2 部及び「B Y K - 0 6 6」0. 8 部を配合し、サンドミルで分散後、さらにミネラルスピリットにて粘度 7 5 ~ 9 0 K U に調整して、塗料組成物を得た。

【0 0 5 5】

性能試験

上記実施例及び比較例で得られた各組成物について、4 0 ℃ 貯蔵 1 ヶ月における塗料状態を観察し貯蔵安定性を評価した (○ : 異常なし) 。さらに各組成物について下記性能試験による評価を行なった。結果を表 1 に示す。

(* 1) 初期乾燥性 : ガラス板上に各組成物を 3 0 0 μ m のアプリケーションで塗装後、2 0 ℃、7 5 % R H で 6 時間放置後の指触乾燥性を調べた。

【 0 0 5 6 】

◎：全く指紋がつかない

○：わずかに指紋がつく

△：指紋がつく

×：塗膜が指に付着する

(* 2) 2 回塗り作業性：ガラス板上に各組成物を 3 0 0 μ m のアプリケーションで塗装後、2 0 $^{\circ}$ C、7 5 % R H で 6 時間放置後、もう 1 度各組成物を刷毛で乾燥膜厚 8 0 ~ 1 0 0 μ m となるように塗装した後の塗膜の状態を観察した。

【 0 0 5 7 】

○：異常なし

△：塗膜にチヂミが認められる

×：1 回目塗装時の塗膜が再溶解し、刷毛さばきが重くなる

(* 3) 塗膜光沢：「アレスセラマイルド」（関西ペイント社製、白色の艶消し塗料）を塗装してなるスレート板上に、各組成物を 3 0 0 μ m のアプリケーションで塗装し 1 週間乾燥後、6 0 $^{\circ}$ 鏡面反射率を測定し、8 0 % 以上を○、8 0 % 未満を×とした。

(* 4) 耐水性：スレート板上に各組成物を 3 0 0 μ m のアプリケーションで塗装し常温乾燥させた塗板を、上水（2 0 $^{\circ}$ C）に 3 日間浸漬した後の塗膜の状態を観察した。

【 0 0 5 8 】

○：異常なし

△：わずかにフクレが認められる

×：著しくフクレが認められる

(* 5) 耐酸性：(* 1) と同様にして得た塗板に 0 . 1 N の硫酸水溶液 0 . 5 c c を滴下し、2 0 $^{\circ}$ C で 2 4 時間放置後、水洗して塗膜の状態を観察した。

【 0 0 5 9 】

○：異常なし

△：わずかに白化が認められる

×：著しく白化及び表面のエッチングが認められる

(* 6) 耐アルカリ性 : (* 1) と同様にして得た塗板に 0 . 1 N の水酸化ナトリウム水溶液 0 . 5 c c を滴下し、2 0 ° C で 2 4 時間放置後、水洗して塗膜の状態を観察した。

【 0 0 6 0 】

○ : 異常なし

△ : わずかに白化が認められる

× : 著しく白化及び表面のエッチングが認められる

(* 7) 温冷繰り返し試験 : 「アレスホルダー GII」 (関西ペイント社製、白色の微弾性下地調整用塗料) を塗装してなるスレート板上に、ミネラルスピリットで粘度 7 0 K U に調整した各塗料組成物をローラーで塗布量 $2 0 0 \text{ g/m}^2$ になるように塗装し、1 4 日間乾燥して試験塗板を作成した。この試験塗板を J I S A - 6 9 0 9 の温冷繰り返し試験に準じて、 $< 2 0 ^\circ \text{C}$ 水中 1 8 時間浸漬 $\sim - 2 0 ^\circ \text{C}$ 恒温器中で 3 時間冷却 $\sim 5 0 ^\circ \text{C}$ 恒温器中で 5 時間加温 $>$ を 1 サイクルとして 1 0 サイクル試験後の塗膜面の状態を目視で観察した。

【 0 0 6 1 】

○ : 異常なし

△ : 部分的にワレが認められる

× : 全体に著しいワレが認められる

(* 8) 塗膜伸び率 : 離型紙上に、各組成物を $3 0 0 \mu \text{m}$ のアプリケーションで塗装し常温で 7 日間乾燥させた後、幅 5 m m × 長さ 2 0 m m のフリーフィルムを採取し、引っ張り速度 $1 0 \text{ mm/min}$ で塗膜を引き伸ばしたときの伸び率 (%) を測定した。

【 0 0 6 2 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、常温硬化型の 2 種の樹脂成分を特定の使用比で用いることで、初期乾燥性が格段に向上し、光沢、耐水性、クラック追随性などに優れた塗膜を形成し得る。

【 0 0 6 3 】

【表 1】

	実施例								比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
初期乾燥性	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	△	◎
2回塗り 作業性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	△
塗膜光沢	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
温冷繰返し 試験	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×
塗膜伸縮率 (%)	52	41	33	50	53	65	45	70	50	68	20

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 初期乾燥性、光沢、耐水性、クラック追随性に優れた塗膜を形成し得る建築用一液架橋性塗料組成物を提供する。

【解決手段】 A) ビニル系単量体を溶解し、該単量体から形成される重合体は溶解しない有機液体中で、該有機液体に可溶な分散安定剤 (a) の存在下で該ビニル系単量体を2種以上重合して得られる重合体分散液、及び (B) エポキシ基又はアルコール性水酸基を有するビニル樹脂 (b) に炭素数8以上の不飽和脂肪酸 (c) を反応させた後、イソシアネート基を含有する化合物 (d) を反応させて得られるウレタン変性ビニル系樹脂を、両者の合計固形分重量に基づいて、重合体分散液 (A) が10～90重量%、ウレタン変性ビニル系樹脂 (B) が10～90重量%となるように含有する。

【選択図】 なし

特2000-075653

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-075653
受付番号	50000324548
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 3月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 3月17日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001409]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日
[変更理由] 新規登録
住 所 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
氏 名 関西ペイント株式会社

075633

ATTACHMENT II

CERTIFICATE OF ACCURACY OF TRANSLATION AND
TRANSLATION OF
JAPANESE PATENT APPLICATION NO. 2000-075653

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Attorney Docket No. KPC-289

In re patent application of

NAKAO et al.

Serial No. 09/804,293

Group Art Unit: 1712

Filed: March 13, 2001

Examiner: unassigned

Title: SETTING COMPOSITION, AND INK, PAINT AND ADHESIVE CONTAINING
THE SAME COMPOSITION

**CERTIFICATION OF THE TRANSLATION
OF JAPANESE PATENT APPLICATION NO. 2000-75653**

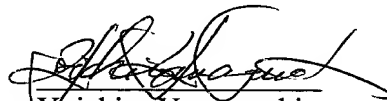
Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

I, Yoichiro Yamaguchi, certify that I am familiar with both the Japanese and English languages, that I have reviewed both the specification of Japanese Patent Application No. 2000-075653 filed March 17, 2000 in Japanese and the attached English language translation thereof, and that the English translation is a true, faithful and accurate translation of the above identified application as filed.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application.

Date: August 13, 2001


Yoichiro Yamaguchi

RADER, FISHMAN & GRAUER, P.L.L.C
1233 20th Street, NW, Suite 501
Washington, DC 20036
Telephone: (202) 955-3750

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this office

Date of Application:	March 17, 2000
Application Number:	Patent Application No. 2000-075653
Applicant(s):	Kansai Paint Co., Ltd.

November 17, 2000
Commissioner, Patent Office
Kozo OIKAWA

[Document Name]	Patent Application
[Reference Number]	10020
[Addressee]	Commissioner, Patent Office
[International Classification]	C09D
[Inventor]	
[Address]	c/o Kansai Paint Co., Ltd., 12-1 Minamirokugo 3-chome Ota-ku, Tokyo, JAPAN
[Name]	Hiroyuki TSUKADAIRA
[Inventor]	
[Address]	c/o Kansai Paint Co., Ltd., 12-1 Minamirokugo 3-chome Ota-ku, Tokyo, JAPAN
[Name]	Masami SUGISHIMA
[Inventor]	
[Address]	c/o Kansai Paint Co., Ltd., 17-1 Higashiyahata 4-chome Hiratsuka-shi, Kanagawa-ken, JAPAN
[Name]	Tadahiro NAKAO
[Inventor]	
[Address]	c/o Kansai Paint Co., Ltd., 17-1 Higashiyahata 4-chome Hiratsuka-shi, Kanagawa-ken, JAPAN
[Name]	Chicara KAWAMURA
[Applicant]	
[Identification Number]	000001409
[Name]	Kansai Paint Co., Ltd.
[Representative]	Tamotsu SHIRAIWA
[Indication of Official Fee]	
[Pre-paid Ledger Number]	000550

[Amount of Payment]	21,000 yen	
[List of Documents Presented]	Specification	1
	Abstract	1
[Necessity of Proof]	Yes	

[Name of Document] SPECIFICATION

[TITLE OF THE INVENTION]

Single Liquid Crosslinkable Coating Composition for Building Use

[CLAIMS]

[Claim 1] A single liquid crosslinkable coating composition for building use comprising, a polymer dispersion (A) obtained by polymerizing, in an organic liquid in which vinyl monomers are soluble and the polymer formed from the monomers are insoluble, two or more of the vinyl monomers in the presence of a dispersion stabilizer (a) which is soluble in the organic liquid, and urethane modified vinyl resin (B) produced by reacting, with an isocyanate group-possessing compound (d), a reaction product between an vinyl resin (b) containing an epoxy group or alcohol type hydroxyl group, and an unsaturated fatty acid (c) having 8 or more carbon atoms, in amounts of 10 to 90% by weight of the polymer dispersion (A) and 10 to 90% by weight of urethane modified vinyl resin (B).

[Claim 2] The single liquid crosslinkable coating composition for building use according claim 1, wherein the dispersion stabilizer (a) is a resin having an oxidatively polymerizable double bond.

[Claim 3] The cold setting coating composition according claim 2, wherein the resin having an oxidatively

polymerizable double bond is a resin obtained by copolymerizing 5 to 70% by weight of a vinyl monomer having an oxidatively polymerizable double bond and 30 to 95% by weight of another vinyl monomer.

[Claim 4] The single liquid crosslinkable coating composition for building use according claim 1, which contains a multivinyl compound as a vinyl monomer for obtaining the polymer dispersion (A).

[Claim 5] The cold setting coating composition according claim 1, wherein the vinyl resin (b) containing an epoxy group or alcohol type hydroxyl group is a resin obtained by copolymerizing 3 to 70% by weight of a vinyl monomer having an epoxy group or alcohol type hydroxyl group and 30 to 97% by weight of another vinyl monomer.

[Claim 6] The single liquid crosslinkable coating composition for building use according claim 1, wherein the isocyanate group-possessing compound (d) is an urethane derivative having terminal isocyanate group produced by reacting a polyisocyanate compound with a compound containing an active hydrogen.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a single liquid crosslinkable coating composition for building use capable of

RECEIVED

AUG 15 2001

CTRE OF INVENTORS

forming a coated film excellent in initial dryness property, gloss, water resistance and crack-following ability.

[0002]

[Prior Art and Problems thereof]

Hitherto, an alkyd resin using an unsaturated fatty acid is well known as a cold setting resin for coating which is stable in a solution state for a long period of time, and is widely used as a coating for inside and outside of a building. However, the alkyd resin tends to cause weather-deterioration by ultraviolet ray, so that its performance is insufficient for outdoor use. As measures for solving the problem of weathering resistance, for example, a fatty acid-modified acrylic resin has been proposed in British patent No. 793,776, and a non-aqueous dispersion-type acrylic resin obtained by dispersion polymerization in the presence of the fatty acid-modified acrylic resin has been proposed in Japanese Patent Publication No. 03-071448 (1991). However, in the case of fatty acid-modified acrylic resin, the weathering resistance was improved a little but the coating performances such as weathering resistance, water resistance and acid and alkali resistances were still not satisfactory. Furthermore, in the case of the above non-aqueous dispersion-type acrylic resin, secondary particles having a large particle size formed during the production reaction, so that it was impossible to obtain a stable dispersion having a narrow particle size distribution and the gloss of coated film is also insufficient.

[0003]

In Japanese Patent Publication No. 52-026260 (1977), there has been proposed a non-aqueous dispersion-type acrylic resin produced by dispersion polymerization in the presence of an acrylic resin where a vinyl monomer having an oxidatively curable unsaturated group is used as a copolymerizing component. In this case, a stable non-aqueous dispersion could be obtained and it was possible to form a coated film excellent in water resistance, acid resistance, alkali resistance and the like, but there existed a problem that the initial dryness of coated film is insufficient.

[0004]

On the other hand, as for use for construction recoating purpose, it has been required to provide a coating film having adequate elasticity property for substrate material crack-following ability. For this purpose, it was unavoidable to choose low Tg monomers to produce cold setting resin as stated above. The resulting coating film tended to be stained easily due to stickiness even after the film was dried. Generally for this purpose, dual-liquid type paint having acryl polyol or polyester polyol/isocyanate copolymerization related material has been commonly commonly used. However, problems such as stimulant property of isocyanate or inconvenience of dual-liquid type have been recognized.

[0005]

[Means for Solving the problems]

The inventors have completed the present invention have concluded that, as a result of extensive study and research to solve the problems above, a coating composition containing a resin that is the fatty acid-modified acrylic resin further modified by a compound having isocyanate group and a non-aqueous dispersion-type acrylic resin is capable of forming a coated film excellent in initial dryness property, gloss, water resistance and crack-following ability.

[0006]

The present invention is to provide a single liquid crosslinkable coating composition for building use comprising, a polymer dispersion (A) obtained by polymerizing, in an organic liquid in which vinyl monomers are soluble and the polymer formed from the monomers are insoluble, two or more of the vinyl monomers in the presence of a dispersion stabilizer (a) which is soluble in the organic liquid, and urethane modified vinyl resin (B) produced by reacting, with an isocyanate group-possessing compound (d), a reaction product between an vinyl resin (b) containing an epoxy group or alcohol type hydroxyl group, and an unsaturated fatty acid (c) having 8 or more carbon atoms, in amounts of 10 to 90% by weight of the polymer dispersion (A) and 10 to 90% by weight of urethane modified vinyl resin (B).

[0007]

[Modes for Carrying out the Invention]

The above polymer dispersion (A) is obtained by

polymerizing two or more of the vinyl monomers in an organic liquid in which vinyl monomers are soluble and the polymer formed from the monomers are insoluble, in the presence of a dispersion stabilizer (a) which is soluble in the organic liquid.

[0008]

The examples of the above organic liquid include aliphatic hydrocarbon-type solvents such as n-hexane, n-octane, 2,2,2-trimethylpentane, isooctane, n-nonane, cyclohexane and methylcyclohexane; petroleum-type solvents such as mineral spirit, "Swazole 1000" (a product of Cosmo Oil Co., Ltd.), petroleum ether, petroleum benzine and petroleum naphtha; and the like, and these may be used solely or in combination of two or more. In combination with these solvents, there may be used aromatic hydrocarbon-type solvents such as benzene, toluene, xylene and ethylbenzene; ketone-type solvents such as methyl isobutyl ketone; ester-type solvents such as isobutyl acetate; alcohol-type solvents such as isopropanol; and the like according to necessity.

[0009]

As the dispersion stabilizer (a) soluble in the above organic solvent, various kinds of hitherto known resins can be used and usually a resin having a number average molecular weight of about 1,000 to 100,000 is used. Particularly, as the dispersion stabilizer (a), a resin having an oxidatively polymerizable double bond is preferable in view of the curability of the coated film to be formed.

The resin having an oxidatively polymerizable double bond is usually a resin obtained by radical copolymerization of 5 to 70% by weight, preferably 15 to 50% by weight of a vinyl monomer having an oxidatively polymerizable double bond and 30 to 95% by weight, preferably 50 to 85% by weight of the other vinyl monomer in the above organic solvent in the presence of radical polymerization initiator. When the amount of the vinyl monomer having an oxidatively polymerizable double bond in the copolymer is too small, there is a possibility that sufficient curing cannot be attained especially at early stage of the film formation. On the other hand, when the amount is too large, there is a possibility that unreacted monomer may remain. Thus, both cases are undesirable.

[0010]

The examples of the vinyl monomer having an oxidatively polymerizable double bond include dicyclopentadiene derivatives such as dihydrodicyclopentadiene mono(meth)acrylate, dihydrodicyclopentadieneethyl mono(meth)acrylate and dihydrodicyclopentadiene monoallyl ether.

[0011]

The examples of other vinyl monomers include styrene, methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, isobutyl (meth)acrylate, t-butyl (meth)acrylate, hexyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, n-octyl (meth)acrylate, decyl (meth)acrylate,

lauryl (meth)acrylate, stearyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, isobornyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, glycidyl (meth)acrylate and the like, and these may be used solely or in combination of two or more.

[0012]

The examples of the above radical polymerization initiator include azo-type polymerization initiators such as 2,2'-azobisisobutyronitrile and 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile); peroxide-type polymerization initiator such as lauryl peroxide, t-butyl peroxy-2-ethylhexanoate and benzoyl peroxide.

[0013]

The examples of the vinyl monomer to be polymerized in the presence of the dispersion stabilizer (a) obtained as above include methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, isobutyl (meth)acrylate, t-butyl (meth)acrylate, hexyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, (meth)acrylonitrile, 2-methoxyethyl (meth)acrylate, 2-methoxybutyl (meth)acrylate, (meth)acrylamide, vinylpyrrolidone, (meth)acrylic acid, maleic acid, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, 3-hydroxypropyl (meth)acrylate, 4-hydroxypropyl (meth)acrylate, 4-hydroxybutyl (meth)acrylate, glycidyl (meth)acrylate, styrene, vinyltoluene, α -methylstyrene and vinyl acetate, and these may be used solely or in combination of two or more.

[0014]

In view of the balance of elasticity and strain resistance, a multivinyl compound may be used in an amount of 2% by weight or less as the above vinyl monomer. The examples of the multivinyl compound include polymerizable unsaturated monocarboxylic acid esters of a polyhydric alcohol, polymerizable unsaturated alcohol esters of a polybasic acid and aromatic compounds substituted by two or more of vinyl groups, more specifically allyl (meth)acrylate, dipropyleneglycol di(meth)acrylate, 1,6-hexandiol di(meth)acrylate, dipentaerythritol hexa(meth)acrylate, 2-propenyl (meth)acrylate, 1,1,1-trishydroxymethylethane di(meth)acrylate, triallylisocyanurate, divinylbenzene and the like.

[0015]

The above dispersion polymerization is carried out in the above organic liquid in the presence of a radical polymerization initiator. As the radical polymerization initiator, the same ones as mentioned above can be used.

[0016]

The polymer dispersion (B) obtained as above is a stable dispersion of the particles having a light intensity average particle size of 150 to 900 nm, mostly about 250 to 400 nm according to dynamic light scattering.

[0017]

The vinyl resin (B) of the present invention is an urethane modified vinyl resin (B) produced by reacting, with

an isocyanate group-possessing compound (d), a reaction product between an vinyl resin (b) containing an epoxy group or alcohol type hydroxyl group, and an unsaturated fatty acid (c) having 8 or more carbon atoms.

[0018]

The vinyl resin (b) containing an epoxy group or alcohol type hydroxyl group may be, for example, a vinyl resin cross-linked in a solution between a vinyl monomer containing an epoxy group or alcohol type hydroxyl group and another vinyl monomer cross-linkable therewith.

[0019]

The examples of the vinyl monomer containing an epoxy group include glycidyl (meth)acrylate, β -methylglycidyl (meth)acrylate, 3,4-epoxycyclohexylmethyl (meth)acrylate, 3,4-epoxycyclohexylpropyl (meth)acrylate, allyl glycidyl ether, and the like.

[0020]

The examples of the alcohol type hydroxyl group-containing monomers include hydroalkyl esters of α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acids such as 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, 3-hydroxypropyl (meth)acrylate, 2-hydroxybutyl (meth)acrylate, 3-hydroxybutyl (meth)acrylate and 4-hydroxybutyl (meth)acrylate; and α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acid esters having an alkylene oxide chain and hydroxyl group such as polyethylene glycol mono(meth)acrylate, polypropylene glycol mono(meth)acrylate.

[0021]

The examples of the other monomers include acrylic or methacrylic acid esters of alkyl or cycloalkyl having 1 to 24 carbon atoms such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, isobutyl (meth)acrylate, t-butyl (meth)acrylate, hexyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, n-octyl (meth)acrylate, decyl (meth)acrylate, lauryl (meth)acrylate, stearyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, isobornyl (meth)acrylate; (meth)acrylate, 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl (meth)acrylate, 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyll (meth)acrylate, 2-(2'-hydroxy-5'-methacryloxyphenyl)-2H-benzotriazole, styrene, vinyl acetate, and the like.

[0022]

It is suitable that the copolymerization ratio between the epoxy group or hydroxyl group-containing monomer and the other monomer usually ranges 3 to 70% by weight, more preferably, 10 to 40% by weight, for the monomer containing an epoxy group or a hydroxyl group, and 30 to 97% by weight, preferably 60 to 90% by weight for the above other monomer, in view of the reactivity for addition at the reaction with the unsaturated fatty acid (c) and the solubility of the resulting epoxy group or hydroxyl group-containing vinyl copolymer (b) in a solvent.

[0023]

The examples of the unsaturated fatty acid (c) having 8 carbon atoms or more may include medium drying oil

fatty acid such as fish oil fatty acids, dehydrated castor oil fatty acids, safflower oil, linseed oil fatty acids, soybean oil fatty acids, tall oil fatty acids; and saturated acid such as oleic acid, linoleic acid, ; or a combination of one or more of the fatty acids described above.

[0024]

The ratio of the unsaturated fatty acid (c) to be used is preferably from 1 to 60 parts by weight, preferably 5 to 30 parts by weight based on 100 % by weight of the resin solid matter of the above epoxy group-containing vinyl copolymer having epoxy or alcohol hydroxyl group (b). It is not desirable that, if the ratio is 1 % by weight or lower, sufficient curing property can not be obtained, and if the ratio is 60 % by weight or higher, water resistance is lowered.

[0025]

During the reaction of the unsaturated fatty acid (c), non-drying oil fatty acids such as coconut oil fatty acids, hydrogenated coconut oil fatty acids and palm oil fatty acids; and caproic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid may be included, according to necessity, for simultaneous reaction.

[0026]

During the process of reaction between the vinyl resin (b) and unsaturated fatty acid (c), a reaction catalyst may be used, according to necessity. The examples of the catalysts include a tertiary amine such as N,N-

dimethylaminoethanol; a quaternary ammonium salt such as tetrabutylammonium bromide. The conditions for the reaction of the vinyl resin (b) and the unsaturated fatty acid (c) may be any of the conditions under which the epoxy group or alcohol type hydroxyl group in the vinyl resin (b) can be reacted with the carboxyl group in the unsaturated fatty acid (c) without occurring problems at the reaction such as gelation, and the conditions of heating at about 100 to 170°C for about 2 to 10 hours may be usually suitable.

[0027]

The examples of the isocyanate group-possessing compound (d) to be reacted with the unsaturated fatty acid-modified vinyl resin produced as above include aromatic, alicyclic or aliphatic polyisocyanate compounds such as tolylene diisocyanate, xylylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, bis(isocyanatemethyl) cyclohexane, tetramethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, trimethylhexamethylene diisocyanate, methylene diisocyanate and isophorone diisocyanate; and isocyanurate compounds or biuret compounds thereof; urethane derivatives having a terminal isocyanate-group produced by reacting an excess amount of these polyisocyanate compounds with a compound containing an active hydrogen such as (alkoxy) polyalkylen glycol, polyester polyol and polycarbonate polyol. One or two kinds of these may be used together. It is desired, among these, however, to choose a non-yellowing type

polyisocyanate compound that does not change color to yellow due to light after a film is formed.

[0028]

The urethane derivatives having a terminal isocyanate-group above is useful in a case where elasticity of coated film is required. (Alkoxy) polyalkylen glycol above is, in general formulae, $R_1O-(R_2O)_n-H$ (here, R_1 represents hydrogen or alkyl group, R_2 represents alkylene group and n represents 2-100), such as polyethylene glycol, polypropylene glycol, methoxy polymethylene ether glycol, methoxy polyethylene glycol, ethoxy polyethylene glycol, ethoxy polybutylene glycol, and may have molecular weight of 400-2000 for the use. As for polyester polyol, any compound resulting from esterification or transesterification between glycol element and dicarboxylic acid element may be used unconditionally.

[0029]

The amount of the above isocyanate group-possessing compound (d) to be used may be determined so that the equivalent ratio (NCO/OH) of the isocyanate group in the isocyanate group-possessing compound (d) to the hydroxyl group in the fatty acid-modified copolymer becomes from 0.05 to 2.0, preferably from 0.1 to 1.2 in view of weathering resistance and physical properties of the coated film to be formed.

[0030]

At the reaction of the above isocyanate group-

possessing compound (d) with the fatty acid-modified copolymer produced by the reaction between (b) and (c), in the case that the viscosity of the reaction system exceeds the suitable range by its increase with the proceeding of the reaction, for example, the reaction can be controlled by adding suitable amount of an alcohol, an phenol, a lactam, an oxime or the like.

[0031]

The reaction of the above fatty acid-modified copolymer with the isocyanate group-possessing compound (c) may be carried out in the presence of a reaction catalyst, if necessary. The above reaction is based on the reaction between the hydroxyl groups in the fatty acid-modified copolymer and the isocyanate groups in the isocyanate group-possessing compound (d). The hydroxyl groups in the above fatty acid-modified copolymer may be the hydroxyl groups originally present in the vinyl resin (b) and the hydroxyl groups formed by the reaction of the vinyl resin (b) and the unsaturated fatty acid (c).

[0032]

The examples of the above reaction catalyst include organometallic compounds such as dibutyltin bis(acetylacetonate), dibutyltin diacetate, dibutyltin di(2-ethylhexylate), dibenzyltin di(2-ethylhexylate), dibutyltin dilaurate, dibutyltin diisocylmaleate and tetrabutyl titanate. These reaction catalysts may be used solely or in combination of two or more.

[0033]

The above reaction catalyst is suitably used in an amount of 0.001 to 5 parts by weight, preferably 0.005 to 1 part by weight based on 100 parts by weight of total amount of the fatty acid-modified copolymer and the isocyanate group-possessing compound (d) in view of the accelerating effect of the reaction.

[0034]

The components of (A) and (B) above of the present invention are in the amounts of 10 to 90% by weight, more preferably, 30 to 70 % by weight, of (A) and 10 to 90% by weight, more preferably, 30 to 70 % by weight, of (B) based on total solid contents of the both components. In the outside range of the ratio, if (A) is less than the range ((B) is larger in the amount), water resistance property of the coated film is lowered, and if (B) is less than the range ((A) is larger in the amount), the hardening property of the coated film is insufficient, and thus undesirable.

[0035]

The coating composition of the present invention may contain additives for coating such as an oxidative curing reaction catalyst, a pigment, an organic solvent, an ultraviolet absorber, a light stabilizer, a surface controller, a pigment dispersant, a rheology controller, a skin-forming inhibitor of coating liquid, an antiseptic agent, antialgae agent, a plasticizer, an antifoaming agent and the like according to necessity.

[0036]

The examples of the above oxidative curing reaction catalyst include organometallic compounds such as cobalt octylate, cobalt naphthenate, manganese octylate, manganese naphthenate, zirconium octylate and zirconium naphthenate. In addition, a compound activating catalytic action such as 1,10-phenanthroline may be used in combination with the oxidative curing reaction catalyst.

[0037]

The coating film formed by the composition of this invention exhibits good outlook including surface gloss and excellency in water resistance and chemical resistance properties. The coating film also exhibits high setting and dryness property in the cold temperature within a couple of hours after the coating under the presence of the oxidative curing reaction catalyst.

[0038]

[Examples]

The following will explain the present invention in detail with reference to Examples. "part(s)" and "%" means "part(s) by weight" and "% by weight", respectively.

[0039]

Example 1

(1) Preparing polymer dispersion liquid

Into a flask was charged 80 parts of mineral spirit (manufactured by Nippon Oil Company, Ltd., "Nisseki A Solvent"), followed by the elevation of temperature to 110°C

under stirring with introducing nitrogen gas. Then, the mixture of:

styrene	25 parts
n-butyl methacrylate	12 parts
i-butyl methacrylate	43 parts
2-ethylhexyl acrylate	20 parts
2,2'-azobisisobutyronitrile	1.5 parts

was added dropwise thereto over a period of 4 hours with maintaining the temperature at 110°C. Then, after the temperature was elevated to 120°C, the mixture was aged for 2 hours to obtain an almost colorless clear viscous acrylic resin solution, 55% of which was nonvolatile matter. This solution was used as a dispersion stabilizer.

[0040]

Into a flask were charged 185.4 parts of the dispersion stabilizer produced in the above, 25.5 parts of isobutyl acetate and 101 parts of mineral spirit, followed by the elevation of temperature to 100°C under stirring with introducing nitrogen gas. Then, a mixture of:

methyl methacrylate	25 parts
ethyl acrylate	15 parts
methyl acrylate	40 parts
2-hydroxyethyl acrylate	20 parts
2,2'-azobisisobutyronitrile	1.5 part

was added dropwise thereto over a period of 3 hours with maintaining the temperature at 100°C. Then, the mixture was aged at 100°C for 3 hours to obtain a milky-white polymer

dispersion, 50% of which was nonvolatile matter. A light intensity average particle size according to dynamic light scattering (hereinafter, simply referred to as "particle size") was 370 nm.

[0041]

(2) Preparing urethane modified vinyl resin solution

Into a flask was charged 100 parts of mineral spirit, followed by the elevation of temperature to 115°C under stirring with introducing nitrogen gas. Then, the below-described mixture of monomers and other compound were added dropwise thereto over a period of 4 hours with maintaining the temperature at 115°C.

styrene	20 parts
n-butyl methacrylate	25 parts
i-butyl methacrylate	10 parts
2-ethylhexyl acrylate	25 parts
glycidyl methacrylate	20 parts
2,2'-azobisisobutyronitrile	1 part

Then, after aging at 115°C for 2 hours and then the temperature was elevated to 140°C, 43 parts of soy bean oil fatty acids and 0.4 part of N,N-dimethylaminoethanol as the reaction catalyst were added thereto. The resin acid value was traced by KOH titration method and the end point was determined as the time point at which the resin acid value was decreased to 1.0 or lower. After the completion of the reaction, the mixture was diluted by adding 45 parts of mineral spirit, the temperature was lowered to 120°C, 6.7

parts of hexamethylene diisocyanate was added, then the reaction was continued for one hour to obtain a brown clear viscous fatty acid-modified copolymer solution, 51% of which was nonvolatile matter.

[0042]

(3) Adjusting coating composition

After mixing polymer dispersion liquid obtained according to the process (1) above and urethane modified vinyl resin solution obtained according to the process (2) above in a ratio of 50/50 based on resin solid content weight, 0.3% by weight of cobalt naphthenate based on the total resin solid content and 0.1% by weight of lead naphthanate based on the same were added, and the whole was stirred to form a homogeneous mixture. Then, based on 100 parts of the resulting mixed resin solution, 20 parts of mineral spirit, 40 parts of "JR603" (TAYCA Corporation, titanium white), 2 parts of "DISPARLON 6900-10X" (manufactured by Kusumoto Chemical Co., Ltd., a sagging inhibitor) and 0.8 part of "BYK-066" (manufactured by BYK-Chemie Co., a defoaming agent) were mixed. Finally, after dispersing the whole in a sandmill, the viscosity was controlled to 75 to 90 KU with mineral spirit to obtain a coating composition.

[0043]

Example 2

A milky-white polymer dispersion was obtained in a similar manner to Example 1 with the exception that the following mixture was used as a monomer mixture to be used

for the production of a dispersion stabilizer for coating composition. The particle size was 350 nm.

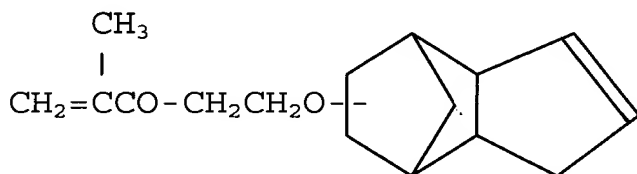
[0044]

FANCRYL FA-512MT (Note 1)	10 parts
styrene	25 parts
n-butyl methacrylate	12 parts
i-butyl methacrylate	33 parts
2-ethylhexyl acrylate	20 parts
2,2'-azobisisobutyronitrile	1 part

(Note 1) "FANCRYL FA-512MT": manufactured by Hitachi Chemical Co., Ltd., an oxidatively curable monomer as shown in the following formulae:

[0045]

{Chemical 1}



Example 3

A milky-white polymer dispersion was obtained in a similar manner to Example 1 with the exception that the following mixture was used as a monomer mixture to be used for the production of a dispersion stabilizer for polymer dispersion. The particle size was 320 nm.

[0046]

FANCRYL FA-512MT (Note 3)	40 parts
styrene	15 parts

n-butyl methacrylate	12 parts
i-butyl methacrylate	23 parts
2-ethylhexyl acrylate	20 parts
2,2'-azobisisobutyronitrile	1.5 parts

Example 4

A coating composition was obtained in a similar manner to Example 1 with the exception that the unsaturated fatty acids to be used for the production of the urethane-modified vinyl resin solution was changed from soybean oil fatty acids in the Example 1 to linseed oil fatty acids.

[0047]

Example 5

A coating composition was obtained in a similar manner to Example 1 with the exception that hardening catalysts of 0.3 % by weight of manganese naphthenate and 0.1% by weight of lead naphthanate for the adjustment of the coating composition.

[0048]

Example 6

A coating composition was obtained in a similar manner to Example 1 with the exception that, mixing polymer dispersion liquid obtained according to the process (1) above and urethane modified vinyl resin solution obtained according to the process (2) above was made in a ratio of 70/30 based on resin solid content weight.

[0049]

Example 7

A coating composition was obtained in a similar manner to Example 1 with the exception that, urethane modified vinyl resin solution made under the process (4) below.

(4) Preparing urethane modified vinyl resin solution

Into a flask was charged 53 parts of mineral spirit, followed by the elevation of temperature to 115°C under stirring with introducing nitrogen gas. Then, the mixture of:

styrene	25 parts
n-butyl methacrylate	14 parts
i-butyl methacrylate	16 parts
2-ethylhexyl acrylate	18 parts
2-hydroxyethyl methacrylate	27 parts
2,2'-azobisisobutyronitrile	1 part

was added dropwise thereto over a period of 4 hours with maintaining the temperature at 115°C. Then, the mixture was aged at 115°C for 2 hours to obtain a colorless clear acrylic resin solution, 65% of which was nonvolatile matter. Then, 154 parts of the acrylic resin solution, 43 parts of soybean oil fatty acids and 24 parts of xylene were charged to a reaction apparatus fitted with a thermometer, a stirrer, a heating device and a rectifying tower, and the temperature was elevated under stirring with introducing nitrogen gas. The esterification of the hydroxyl groups in the acrylic acid resin backbone with the fatty acids was carried out under

xylene reflux at a reaction temperature of 170°C with removing the water formed during the condensation. The resin acid value was traced by KOH titration method and the end point was determined as the time point at which the resin acid value was decreased to 1.0 or lower. After the completion of the reaction, the mixture was diluted by adding 65 parts of mineral spirit and the temperature was lowered to 120°C. Then, 6.7 parts of hexamethylene diisocyanate was added thereto and the mixture was reacted at the same temperature for 1 hour to obtain a brown clear urethane-modified vinyl resin solution (A-7), 51% of which was nonvolatile matter.

[0050]

Example 8

A coating composition was obtained in a similar manner to Example 1 with the exception that 6.7 parts of the hexamethylene diisocyanate to be used for the production of the urethane-modified vinyl resin solution in Example 1 was changed to 73.4 parts of the urethane derivative produced in the following step (5).

(5) Preparing urethane derivative

Into a flask were charged 600 parts of methyl ethyl ketone and 900 parts of polypropylene glycol having an average molecular weight of 900, followed by the elevation of temperature to 50°C under stirring with introducing nitrogen gas. Then, 336 parts of hexamethylene diisocyanate was added dropwise therein over a period of about 30 minutes. At that

time, when the reaction temperature was elevated to 80°C, the temperature was maintained at 80°C by controlling the addition rate or cooling. After the completion of the addition, the whole was reacted at the same temperature for 2 hours to obtain an urethane derivative having isocyanate groups at both ends.

[0051]

Comparative Example 1

Into a flask was charged 80 parts of mineral spirit, followed by the elevation of temperature to 110°C under stirring with introducing nitrogen gas. Then, a mixture of:

styrene	25 parts
n-butyl methacrylate	12 parts
i-butyl methacrylate	43 parts
2-ethylhexyl acrylate	20 parts
2,2'-azobisisobutyronitrile	1.5 parts

was added dropwise thereto over a period of 4 hours with maintaining the temperature at 110°C. Then, after the temperature was elevated to 120°C, the mixture was aged for 2 hours to obtain an almost colorless clear viscous acrylic resin solution, 55% of which was nonvolatile matter.

[0052]

After mixing this acrylic resin solution above and polymer dispersion obtained according to the process (1) above in a ratio of 50/50 based on resin solid content weight and stirring the whole to form a homogeneous mixture, based on 100 parts of the resulting mixed resin solution, 20 parts

of mineral spirit, 40 parts of "JR603", 2 parts of "DISPARON 6900-10", and 0.8 parts of "BYK-066" were added and stirred. Finally, after dispersing the solution with a sand mill, the viscosity was adjusted to 75 to 90 KU by means of mineral spirit to obtain a coating composition.

[0053]

Comparative Example 2

Using the urethane-modified vinyl resin solution obtained according to the process (2) above, a coating composition was obtained by adding 0.3% by weight of cobalt naphthenate and 1.0% by weight of lead naphthenate as curing catalysts based on the total resin solid matter, stirring the whole to form a homogeneous mixture, mixing with 20 parts of mineral spirit, 40 parts of "JR603", 2 parts of "Disparlon 6900-10X" and 0.8 part of "BYK-066", dispersing the whole in a sandmill, and controlling the viscosity to 75 to 90 KU with mineral spirit.

[0054]

Comparative Example 3

Using the milky-white polymer dispersion obtained according to Example 3 above, a coating composition was obtained by adding 0.3% by weight of cobalt naphthenate and 1.0% by weight of lead naphthenate as curing catalysts based on the total resin solid matter, stirring the whole to form a homogeneous mixture, mixing with 20 parts of mineral spirit, 40 parts of "JR603", 2 parts of "Disparlon 6900-10X" and 0.8 part of "BYK-066", dispersing the whole in a sandmill, and

controlling the viscosity to 75 to 90 KU with mineral spirit.

[0055]

Performance Tests

Upon each setting coating composition obtained in the above Examples and Comparative Examples, storage stability was evaluated by observing the state of the coated film after an one month storage at 40°C (○: no change). Furthermore, various tests were carried out according to the following test methods. The test results were shown in following Table 1.

(*1) Initial dryness: After a glass plate was coated with each composition by means of a 300 μ m applicator, the finger-contact dryness of the coated film after standing at 20°C under 75% RH for 6 hours was determined.

[0056]

◎: No fingerprint is marked.

○: Slight fingerprint is marked.

△: Fingerprint is marked.

×: The coated film adheres to finger.

(*2) Workability at twice coating: A glass plate was coated with each composition by means of a 300 μ m applicator, and then the whole was allowed to stand at 20°C under 75% RH for 6 hours. Thereafter, each composition was again applied thereon by means of a brush so as to form a film having a dry thickness of 80 to 100 μ m and then the state of the coated film was observed.

[0057]

○: no change

△: Shrinkage of the coated film is observed.

×: The coated film of the first coating is re-dissolved and therefore the brushing at coating becomes heavy.

(*3) Gloss of the coated film: After a slate plate coated with "ALES CELA MILD" (manufactured by Kansai Paint Co., Ltd., a white mat coating) was coated with each cold setting coating composition by means of a 300 μm applicator and the whole was dried for 1 week, a 60° specular reflection rate was determined, and the case of 80% or more was marked ○ and the case of less than 80% was marked ×.

(*4) Water resistance: After a slate plate was coated with each composition by means of a 300 μm applicator and the whole was dried at room temperature, the state of the coated film after immersing the coated plate in a tap water (20°C) for 3 days was observed.

[0058]

○: No change

△: Slight swelling is observed.

×: Remarkable swelling is observed.

(*5) Acid resistance: On the coated plate obtained as in (*1) was added dropwise 0.5 cc of 0.1N sulfuric acid aqueous solution, and after standing at 20°C for 24 hours, the state of the coated plate after washing was observed.

[0059]

○: No change

△: Slight whitening is observed.

×: Remarkable whitening and etching at the surface
are observed.

(*6) Alkali resistance: On the coated plate obtained as in
(*1) was added dropwise 0.5 cc of 0.1N sodium hydroxide
aqueous solution, and after standing at 20°C for 24 hours,
the state of the coated plate after washing was observed.

[0060]

○: No change

△: Slight whitening is observed.

×: Remarkable whitening and etching at the surface
are observed.

(*7) Hot and cold repeating test: A slate plate coated with
"ALES HOLDER G II" (manufactured by Kansai Paint Co., Ltd., a
white slightly elastic primer) was coated with each coating
composition whose viscosity was controlled to 70 KU with
mineral spirit, in an amount of 200 g/m² by means of a roller
and the whole was dried for 14 days to form a test coated
plate. The test coated plate was subjected to the test
according to a hot and cold repeating test of JIS A-6909, one
cycle of which comprises <immersion in water at 20°C for 18
hours - cooling in a constant-temperature bath of -20°C for 3
hours - heating in a constant-temperature bath of 50°C for 5
hours>. After the test of 10 cycles, the state of the coated
surface was observed by eye.

[0061]

○: No change

△: Crack is observed at a part of the plate.

×: Remarkable crack is observed all over the plate.

(*8) Elongation rate of the coated film: After a release paper was coated with each composition by means of a 300 μm applicator and dried at room temperature for 7 days, a free film having 5 mm width x 20 mm length was collected and an elongation rate (%) was measured after the coated film was drawn at a rate of 10 mm/minute.

[0062]

[Effect of the Invention]

According to the present invention, a coating film exhibiting highly improved initial dryness and excellent in gloss, water resistance and crack followability properties can be formed.

[0063]

[Table 1]

	Example								Comparative Example		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
Storage stability	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Initial dryness	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	△	◎
Workability at twice coating	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	△
Gloss of the coated film	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
Water resistance	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
Acid resistance	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
Alkali resistance	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
Hot and cold repeating test	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×
Elongation rate (%)	52	41	33	50	53	65	45	70	50	68	20

[Title of the Document] Abstract of Disclosure

[Abstract]

[Purpose] To provide a single liquid crosslinkable coating composition for building use capable of forming a coated film excellent in initial dryness property, gloss, water resistance and crack-following ability.

[Measure to Solve the Problem] A polymer dispersion (A) obtained by polymerizing, in an organic liquid in which vinyl monomers are soluble and the polymer formed from the monomers are insoluble, two or more of the vinyl monomers in the presence of a dispersion stabilizer (a) which is soluble in the organic liquid, and urethane modified vinyl resin (B) obtained by reacting with an isocyanate group-possessing compound (d), after an vinyl resin (b) containing an epoxy group or alcohol type hydroxyl group and an unsaturated fatty acid (c) having 8 or more carbon atoms are reacted, are included in amounts of 10 to 90% by weight of the polymer dispersion (A) and 10 to 90% by weight of urethane modified vinyl resin (B).

[Selected Drawing] None